

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002381

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-32867
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.5.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 2 8 6 7
Application Number:

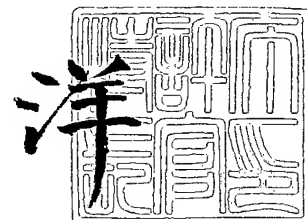
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 2 8 6 7]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



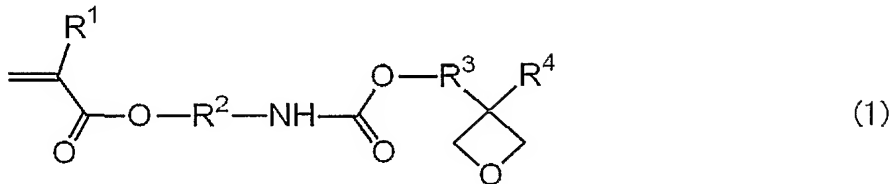
【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4899
【提出日】 平成16年 2月10日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07D305/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 鎌田 博稔
【発明者】
 【住所又は居所】 ~~福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 - 1 1 番地~~ 昭和電工株式会社内
 【氏名】 森中 克利
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 内田 博
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (1)

【化 1】

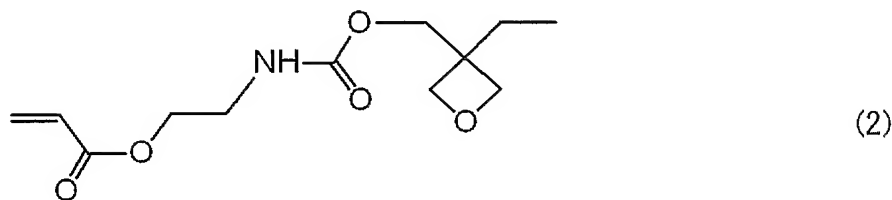


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)
で示される (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項 2】

下記式 (2)

【化 2】

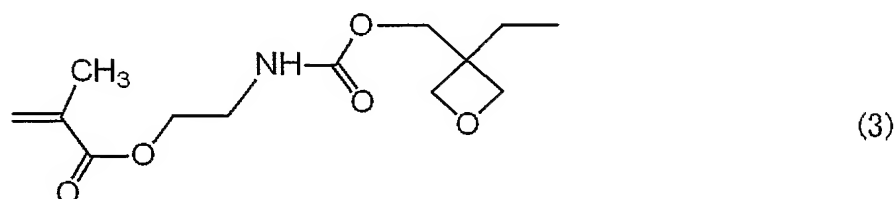


で示される化合物である請求項 1 記載の (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項 3】

下記式 (3)

【化 3】



で示される化合物である請求項 1 記載の (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物。

【請求項 4】

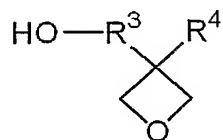
式 (4)

【化 4】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表す。)
で示される (メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式 (5)

【化5】



(5)

(式中、R³は直鎖状または分岐状の炭素数が1～6のアルキレン基を表し、R⁴は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ)アクリロイル基を有する新規なオキセタン化合物及びその製造方法に関する。本発明のオキセタン化合物は、他のエチレン性不飽和基含有化合物との共重合性が高く、側鎖に開環重合反応及び付加反応等の種々の反応に利用できるオキセタニル基を有する種々のアクリル共重合体の合成に利用できる。

【背景技術】

【0002】

オキセタン化合物は、炭素-酸素間の結合が分極しており、高い反応性を示す四員環のエーテル化合物である。該化合物は、特に光カチオン重合、熱カチオン重合において重合速度が速く、雰囲気中の酸素の影響をほとんど受けないというエポキシ系化合物にはない優れた特性を有している。

また、エポキシ化合物が変異原性を有するのに対し、オキセタン化合物は人体に対する安全性が高いことも大きな特長である。

【0003】

近年、カチオン重合以外の開環反応の研究が進み、例えば、工業材料、Vol. 49, No. 6, p 53-60 (2001) (非特許文献1)には、オキセタン化合物とアシルハライド化合物、チオール化合物、フェノール化合物またはカルボン酸との反応が例示され、新しい熱硬化性樹脂の可能性が示唆されており、産業上の利用も今後拡大するものと期待されている。

【0004】

その他にも多くのオキセタン化合物が報告されている。例えば、エポキシ樹脂の代替を目的として、ビスフェノール骨格を有するオキセタン化合物(特開平11-130766号公報; 特許文献1)、フルオレン骨格を有するオキセタン化合物(特開2000-336082号公報; 特許文献2)、ノボラック骨格を有する化合物(特開2000-336133号公報; 特許文献3)、ナフタレン骨格を有するオキセタン化合物(特開2001-31664号公報; 特許文献4)、ビフェニル骨格を有する多官能オキセタン化合物(特開2001-31665号公報; 特許文献5)が開示されている。

【0005】

また、ビニル系共重合体の側鎖にオキセタニル基を導入する目的で、エチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物(特開平7-17958号公報; 特許文献6、特開2000-26444号公報; 特許文献7)が開示されている。

【0006】

【特許文献1】特開平11-130766号公報

【特許文献2】特開2000-336082号公報

【特許文献3】特開2000-336133号公報

【特許文献4】特開2001-31664号公報

【特許文献5】特開2001-31665号公報

【特許文献6】特開平7-17958号公報

【特許文献7】特開2000-26444号公報

【非特許文献1】工業材料, Vol. 49, No. 6, p 53-60 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、これらのエチレン性不飽和基を有するオキセタン化合物は、エチレン性不飽和基がアルケニルエーテルであるため、ラジカル重合性のモノマーとして最も一般的なアクリロイル基またはメタアクリロイル基(以下、本明細書では両基を一括して「(メタ)アクリロイル基」という。)を有する化合物との共重合性が悪く、効率良くビニル系もしくは

はアクリル系共重合体の側鎖にオキシタニル基を導入することは困難であった。

したがって、本発明は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物との共重合性に優れる、新規なオキシタン化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

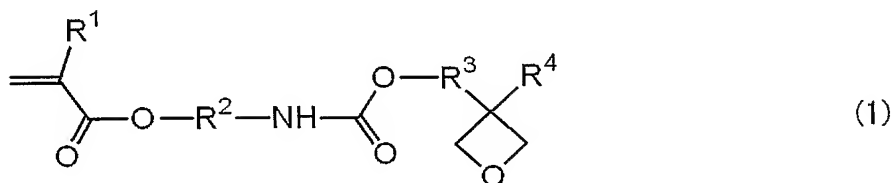
本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキシタン化合物を反応させることにより、(メタ)アクリロイル基含有オキシタン化合物を容易に製造することができることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、以下に示す1～4の(メタ)アクリロイル基含有オキシタン化合物及びその製造方法に関する。

1. 下記式(1)

【化1】

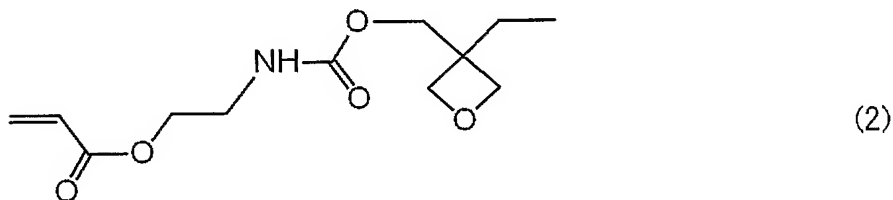


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される(メタ)アクリロイル基含有オキシタン化合物。

2. 下記式(2)

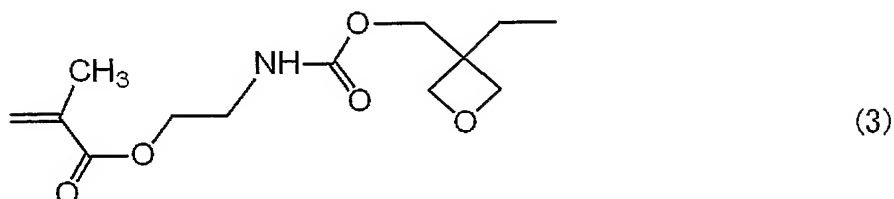
【化2】



で示される化合物である前記1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキシタン化合物。

3. 下記式(3)

【化3】



で示される化合物である前記1記載の(メタ)アクリロイル基含有オキシタン化合物。

4. 式(4)

【化4】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数1～10のアルキレン基を表す。)

で示される(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式(5)

【化5】



(式中、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数1～6のアルキル基を表す。)

で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、他のエチレン不飽和化合物との共重合性が高いので、種々のアクリル共重合体の合成に利用でき、エポキシ樹脂の代替として期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

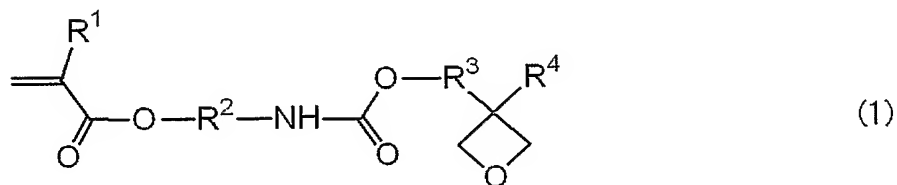
【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. (メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は下記式(1)

【化6】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

【0012】

R^1 は水素原子またはメチル基を表すが、 R^1 が水素原子の場合はラジカル重合速度が速い。一方、 R^1 がメチル基の場合は水素原子の場合より化合物の安定性が増し、取扱いが容易となる。

【0013】

R^2 は炭素数が1～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。 R^2 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、2,3-ジメチルプロピレン基、3-エチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、1,1,3-トリ

メチルプロピレン基、1,1-ジメチルブチレン基、1,1,6-トリメチルヘプチレン基等が挙げられるが、これらの中でも原料入手の容易性からエチレン基が特に好ましい。

【0014】

R^3 は炭素数が1~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示される。これらの中でも、原料入手の容易性から特にメチレン基及びエチレン基が好ましい。

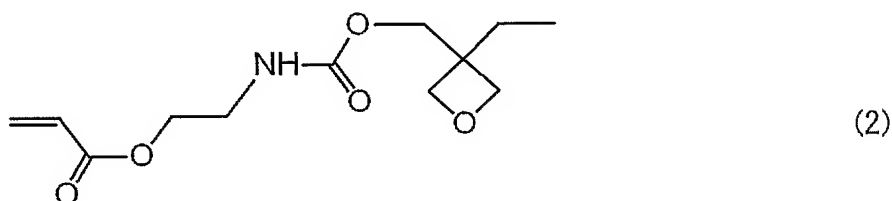
【0015】

R^4 は炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が挙げられる。これらの中でも原料入手の容易性から特にメチル基及びエチル基が好ましい。

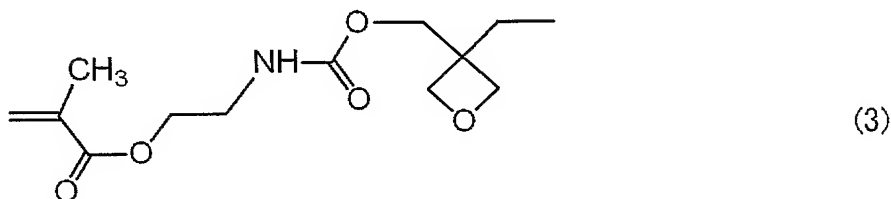
【0016】

式(1)で示される(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の中でも、特に好ましい化合物として、下記式(2)及び式(3)

【化7】



【化8】



で示される化合物が挙げられる。

【0017】

2. (メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物と、水酸基含有オキセタン化合物を反応させることにより得られる。

【0018】

2-1. (メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物

本発明に用いられる(メタ)アクリロイル基イソシアネート化合物は式(4)

【化9】



で示される。

R^1 は式(1)の R^1 と同じであり、水素原子またはメチル基を表し、 R^2 も式(1)の R^2 と同じ炭素数1~10のアルキレン基を表す。

【0019】

式(4)で示される化合物の具体例としては、1-(メタ)アクリロイルオキシメチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルイソシアネート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルイソシアネート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルイソシアネート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-エチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-エチルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル-エチルイソシアネート等が挙げられる。

【0020】

2-2. 水酸基含有オキセタン化合物

本発明に用いられる水酸基含有オキセタン化合物は式(5)

【化10】



で示される。

R^3 は式(1)の R^3 と同一の炭素数が1~6のアルキレン基を表し、 R^4 は式(1)の R^4 と同一の炭素数1~6のアルキル基を表す。

【0021】

式(5)で示される化合物の具体例としては、3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン等を挙げることができる。

【0022】

2-3. 製造方法

(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物は、式(4)で示される(メタ)アリロイル基含有イソシアネート化合物と、式(5)で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させて得られる。

反応の触媒として、公知のウレタン結合形成触媒が使用できる。具体例としては、3級アミン(トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン等)及び有機スズ化合物(ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ等)が挙げられる。

【0023】

反応溶媒としては、イソシアネート基と不活性な有機溶媒であればいずれも使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0024】

反応温度としては、一般に0~120℃であり、好ましくは20~100℃、より好ましくは30~80℃である。0℃未満では反応が非常に遅くなり、また120℃を超えると重合を引き起こすため好ましくない。

【0025】

反応時のモル比としては、イソシアネート化合物：オキセタン化合物=1：0.90~

1. 10、より好ましくは1:0.95~1.05である。0.90未満では、アクリル共重合体の原料としたときの保存安定性が低下する。また、1.10を超えるとオキセタン化合物が過剰に残存するため、アクリル共重合体の原料としたときに特性を低下させるので好ましくない。

【0026】

3. その他

本発明の(メタ)アクリロイル基含有オキセタン化合物には、その熱安定性を改善するため、ラジカル重合禁止剤を加えて保存することが好ましい。ラジカル重合禁止剤の具体例としては、ベンゾキノン、フェノール、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノチアジン等を挙げることができる。

【実施例】

【0027】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、製品の純度は以下に示す高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0028】

カラム: Shodex 5C84E (昭和電工(株)製)、
溶離液組成: アセトニトリル/水=2/1 (体積比) 2mM テトラ-n-ブチルアンモニウムパークロレート、
ポンプ: LC-10AD (島津製作所)、
溶離液流速: 1.0ml/分、
温度: 40℃、
検出器: UV検出器 SPD-M10AVP (島津製作所)、
検出波長: 210nm。

【0029】

実施例1:

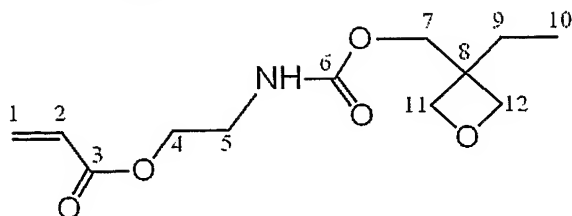
2-アクリロイロキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製)10.0g(70.9mmol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(宇部興産(株)製、商品名:エタナコールEHO)8.24g(70.9mmol)、ジブチルスズジラウレート(東京化成(株)製)0.04g、酢酸エチル44.5gを容量100mlの4つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、55℃にオイルバスで加熱した。攪拌はマグネチックスターにて行なった。4時間反応後、赤外分光光度計(日本分光(株)製 FT-IR/8000)(以下「FT-IR」という。)を用いてイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液を2回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチルをエバポレーター、真空ポンプを用いて除き、純度94.9%の粗精物14.68gを得た。

上記粗精物5.0gをシリカゲル(商品名ワコーゲル C-200 和光純薬工業(株)製)を用いたカラムクロマトグラフィーにて、n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1(体積比)の溶媒組成にて精製、濃縮した後、高速液体クロマトグラフィー(以下、LCと略記する。)により精製し、純度98.0%の精製物を得た。

【0030】

得られた精製物を核磁気共鳴分析装置(日本電子(株)製 JNM-AL400)(以下「NMR」という。)を用いて、重クロロホルム中にて¹³C-NMRのスペクトル測定を行った。その¹³C-NMRチャートを図1に示す。また、チャートについてピークの帰属を行い、前記精製物は式(6)で示されることを確認した。

【化 1 1】



(6)

【0031】

図 1 のチャートピークとその帰属結果を以下に示す。

- 9. 0 p p m : 10 のメチル基の炭素原子,
- 27. 7 p p m : 9 のメチレン基の炭素原子,
- 41. 0 p p m : 5 のメチレン基の炭素原子,
- 43. 5 p p m : 8 の 4 級炭素原子,
- 64. 4 p p m : 4 のメチレン基の炭素原子,
- 67. 6 p p m : 7 のメチレン基の炭素原子,
- 78. 6 p p m : 11, 12 のメチレン基の炭素原子,
- 128. 7 p p m : 1 の炭素原子,
- 132. 3 p p m : 2 の炭素原子,
- 157. 2 p p m : 6 のカルボニル基の炭素原子,
- 166. 8 p p m : 3 のカルボニル基の炭素原子。

【0032】

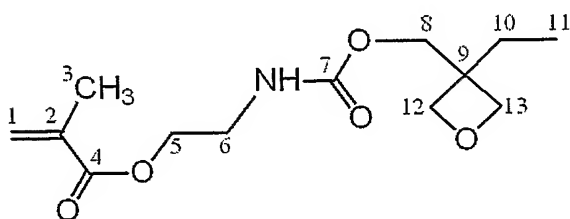
実施例 2 :

2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート (昭和電工 (株) 製 商品名カレンズMOI) 17. 15 g (111 mmol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 12. 85 g (111 mmol)、ジブチルスズジラウレート 0. 06 g 及び酢酸エチル 70. 0 g を容量 200 ml の 4 つ口フラスコに仕込み、温度計、冷却管を付し、55℃にオイルバスで加熱した。攪拌はマグネチックスタラーにて行なった。6 時間反応後、FT-IR によりイソシアネート基の吸収がなくなったことを確認した後、上記反応液を 2 回脱塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。さらに、酢酸エチルをエバポレーター、真空ポンプにより除き、純度 94. 9% の粗精物 28. 06 g を得た。

得られた粗精物 5. 0 g を実施例 1 と同様にして精製し、純度 98. 3% の精製物を得た。

得られた精製物について¹³C-NMR を測定した。その¹³C-NMR チャートを図 2 に示す。チャートについてピークの帰属を行い、得られた精製物は式 (7) で示されることを確認した。

【化 1 2】



(7)

【0033】

図 2 のチャートピークとその帰属を以下に示す。

- 8. 1 p p m : 11 のメチル基の炭素原子,
- 18. 3 p p m : 3 のメチル基の炭素原子,
- 26. 8 p p m : 10 のメチレン基の炭素原子,

4 0 . 2 p p m : 6 のメチレン基の炭素原子,
4 2 . 7 p p m : 9 の4 級炭素原子,
6 3 . 6 p p m : 5 のメチレン基の炭素原子,
6 6 . 7 p p m : 8 のメチレン基の炭素原子,
7 7 . 7 p p m : 1 2 , 1 3 のメチレン基の炭素原子,
1 2 5 . 9 p p m : 1 の炭素原子,
1 3 5 . 7 p p m : 2 の炭素原子,
1 5 6 . 3 p p m : 7 のカルボニル基の炭素原子,
1 6 7 . 1 p p m : 4 のカルボニル基の炭素原子。

【図面の簡単な説明】

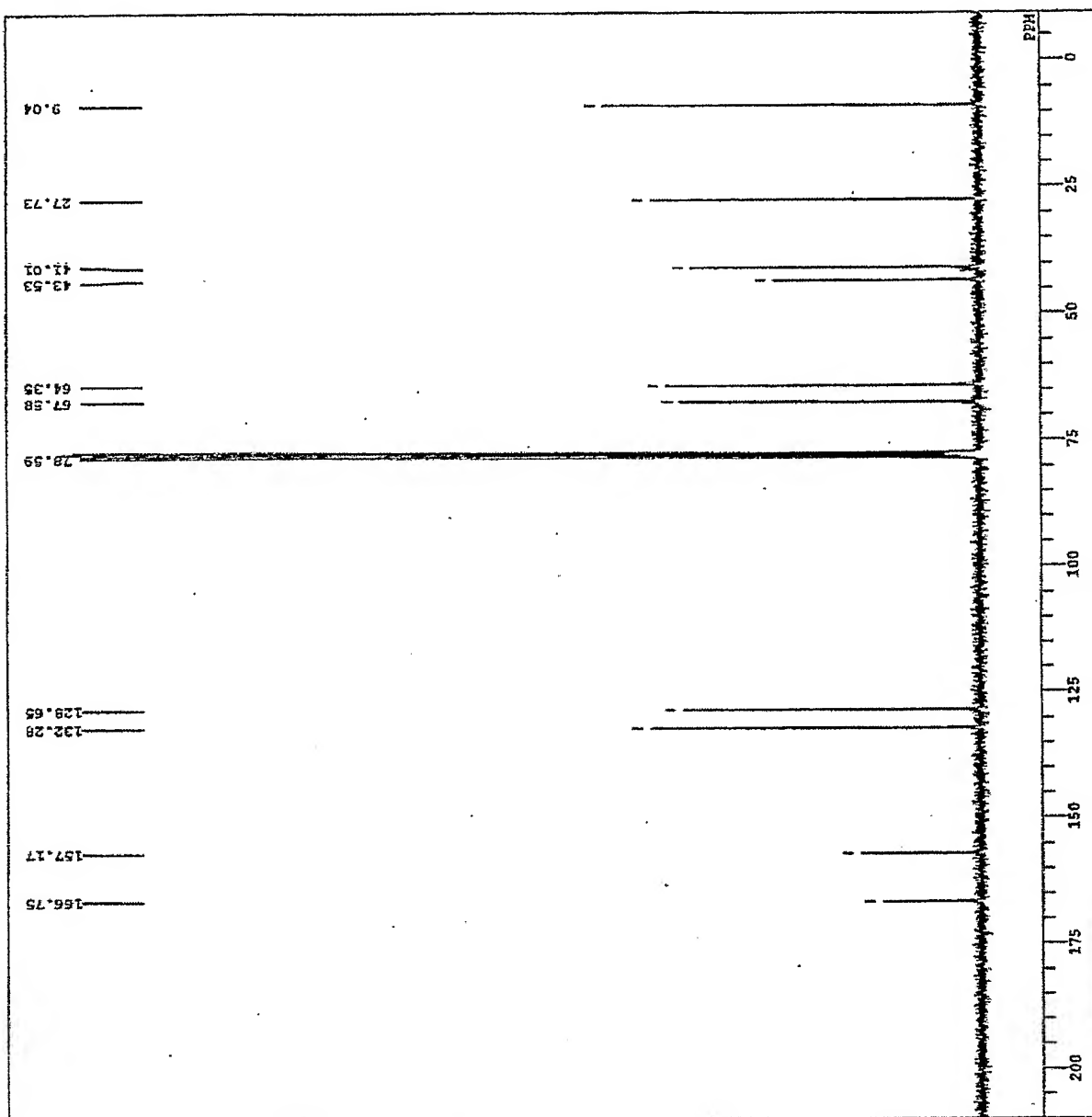
【 0 0 3 4 】

【図 1】 実施例 1 の化合物を ^{13}C -NMRで測定したチャートを示す。

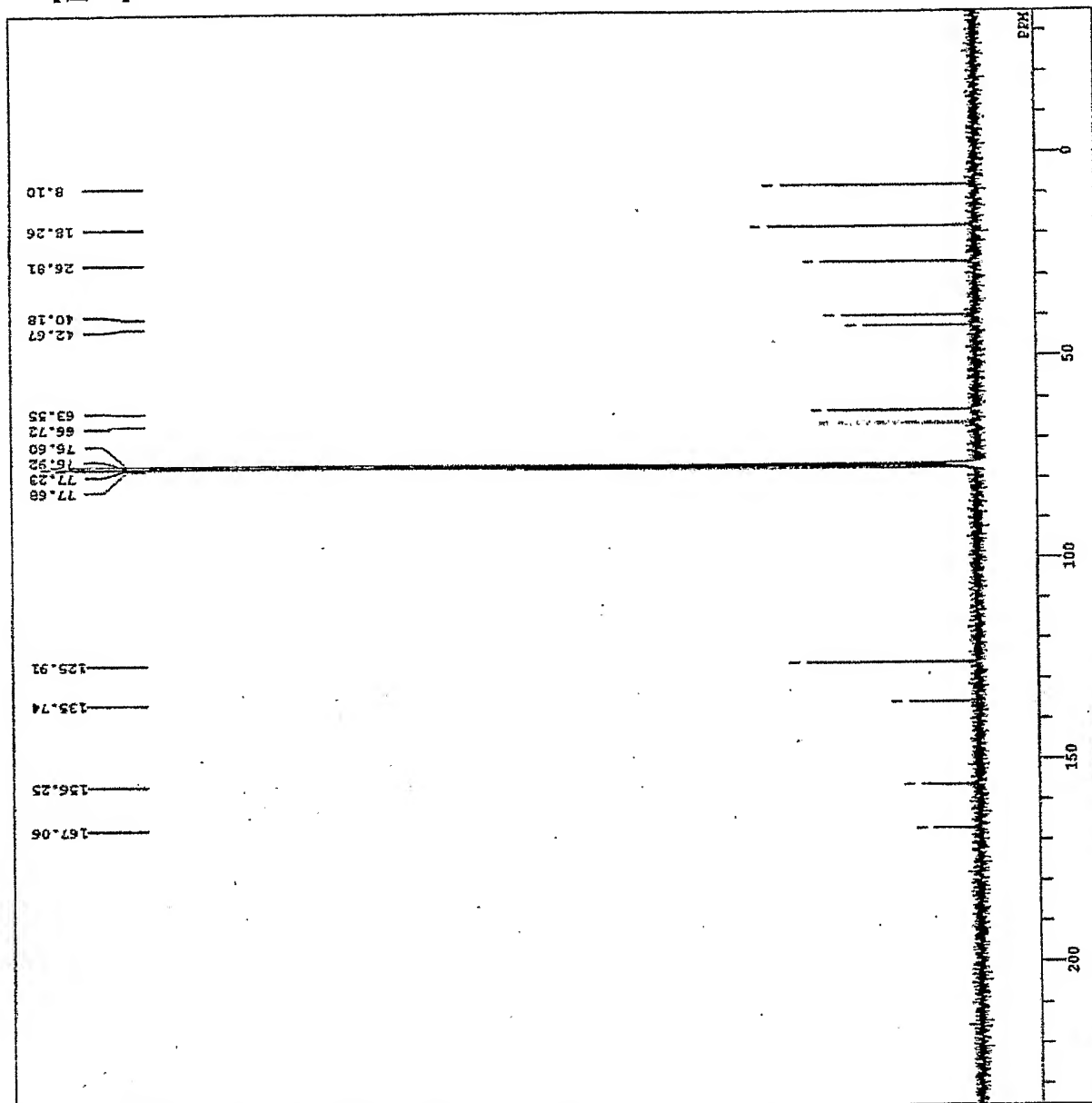
【図 2】 実施例 2 の化合物を ^{13}C -NMRで測定したチャートを示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



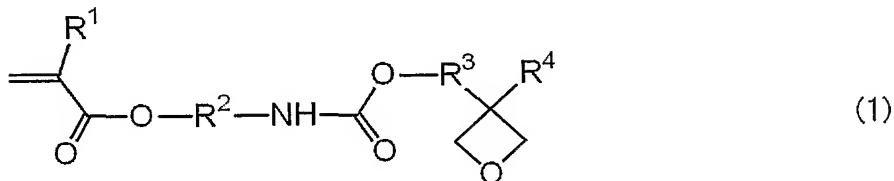
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 (メタ) アクリロイル基を有する化合物との共重合性に優れる新規なオキセタン化合物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記式 (1) で示される (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物、及び式 (4) で示される (メタ) アクリロイル基含有イソシアネート化合物と式 (5) で示される水酸基含有オキセタン化合物を反応させることを特徴とする式 (1) で示される (メタ) アクリロイル基含有オキセタン化合物の製造方法。

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表し、 R^3 は直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 6 のアルキレン基を表し、 R^4 は直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。)

【選択図】 なし

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 3 2 8 6 7
受付番号	5 0 4 0 0 2 1 2 8 2 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 2 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

【代理人】

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

特願 2 0 0 4 - 0 3 2 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名	昭和電工株式会社